

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-105723

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int. Cl. °	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16	Z		
C 0 3 C	8/12			
	17/04			
C 0 9 D	5/24	P Q W		

審査請求	未請求	請求項の数 10	O L	(全 7 頁)
------	-----	----------	-----	---------

(21) 出願番号 特願平6-207317

(22) 出願日 平成6年(1994)8月31日

(31) 優先権主張番号 08/113666

(32) 優先日 1993年8月31日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 393027109

ツエルデック アクチエンゲゼルシャフト

ケラーミッシェ ファルベン

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム

マイン グートロイトシュトラッセ 2

15

(72) 発明者 ジョアンナ オブロスキー

アメリカ合衆国 ペンシルバニア キャノ

ンズバーグ ハッチンソン アヴェニュー

306

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銀含有電導性コーティング組成物、銀含有電導性コーティング、銀含有電導性コーティングの製造法  
およびコーティングされた支持体

## (57) 【要約】

【目的】 移動によるハンダのぬれを回避しうる、特に自動車のバックライトに利用しうるコーティング。

【構成】 銀粉末、フレーク等 40～90重量%、低焼成した鉛を含有しないガラスフリットを 4～12重量% および鉛粒子とガラスフリット物質の分散物を形成させ、組成物を支持体に容易に適用しうるように作用する有機液体媒体 7～40重量%を含有する。

(2)

特開平7-105723

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 銀粉末、銀フレークおよびこれらの混合物から成る群より選ばれた銀粒子物質約40～約9\*

ZnO	13～18	重量%
SiO <sub>2</sub>	18.0～25.0	重量%
ZrO <sub>2</sub>	2.4～3.5	重量%
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5～12.5	重量%
Na <sub>2</sub> O	3.0～6.0	重量%
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.0～46.0	重量%
TiO <sub>2</sub>	1.0～2.5	重量%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～1.0	重量%

および(c) 銀粒子とガラスフリット物質の分散物を形成し、かつ組成物を支持体に容易に適用しうるように機能する液体の有機媒体約7～約40重量%、を含む銀含有電導性コーティング組成物。

【請求項2】 (1) 着色剤約0.3～約12重量%および(2) 粘度安定性、コーティングレオロジー並びに使用性能、焼成の間の色安定性、ハンダの接着性、電気連続性、研磨並びにきず抵抗性、不透明性を改善するための、又は最終コーティングのポスト酸化を限定するための少なくとも1種の無機調節剤0.1～約6重量%から成る群からの少なくとも1種をさらに含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 銀粒子物質がフレークに対する粉末の重量比が5:1～1:5である銀粉末と銀フレークの混合物である、請求項1記載の組成物。

【請求項4】 セレン、クロム酸銀、酸化カドミウム顔料、リン酸銀、酸化モリブデン、酸化クロムおよび酸化鉄から成る群より選ばれた少なくとも1種の着色剤を約0.30～約7重量%付加的に含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項5】 溶融シリカ、酸化亜鉛、三酸化ビスマス、二酸化チタン、酸化スズおよびアルミナ水和物から成る群より選ばれた少なくとも1種の無機調節剤を約0.1～約6重量%付加的に含有する、請求項1記載の組成物。

【請求項6】 支持体に請求項1の塗料を適用し、焼成してコーティングを支持体に融解させることにより得られる、銀含有電導性コーティング。

【請求項7】 支持体がガラスである、請求項6記載のコーティング。

【請求項8】 支持体に対して請求項1の塗料のコーティングを適用し、さらに、上記コーティングを有する支持体を焼成して、支持体にコーティングを融解させることからなる、銀含有電導性コーティングを支持体上に製造させる方法。

【請求項9】 請求項1で定義した塗料を使用することから成る、支持体に融解された銀含有コーティングを有するガラス支持体中での移動によるハンダのぬれを防止する方法。

\*0重量%、(b)以下の組成を有し、低焼成した鉛不含のガラスフリット約4～約12重量%:

【請求項10】 請求項8の方法により製造された、支持体に融解された銀含有電導性コーティングを有する支持体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な銀含有電導性コーティングおよびこのコーティングのガラス支持体への利用方法を提供する。

【0002】

【従来の技術】 銀含有電導性コーティングは、当該分野で一般に既に知られている。これに関する関心は、マクガワン (McGowan) の米国特許第4369063号; コシオレク (Kosiorek) の米国特許第4029605号; およびアンドルースら (Andrews et al) の米国特許第4975301号に向けられている。

【0003】 かかるコーティングは、発熱素子、印刷回路等の種々の目的のために有用である。これらは、自動車の後部ウインドーの除霜要素として、加熱皿の発熱素子として、エレクトロニクスに利用するための印刷回路における強靱なパネルに対するおよび抵抗器およびコンデンサーのようなエレクトロニクス部材の製造のための電導性要素として使用することができる。

【0004】 これらのコーティングの主要用途の1つは、自動車のバックライト (背部ウインドー) 用の除霜回路である。かかる用途のための慣用の銀含有電導性コーティングは、一般にガラスフリットシステム中の粒子状の銀から構成される。この慣用の銀およびガラスシステムは、結合力、はんだ付け性能および研磨抵抗性等の性能を高めるための調節剤として種々の要素を含有することができる。硫酸銀、硫酸銅、硫化銀等の硫黄含有化合物は、組成物が使用されたときに、ガラス支持体を "着色する (stain)" ためにしばしば添加される。このためガラスに適用されたコーティングを見る際に、暗い (dark) 外観を形成する。これらの組成物は、又、使用されることが意図される領域に適した媒体中に分散される。例えば、松の油を基剤とする媒体は、しばしばスクリーン印刷の利用のために使用される。

【0005】 ガラス支持体にこの組成物を使用する方法は、慣用であり、典型的にはスプレー、ブラッシング、

3

浸液、接着又はスクリーンあるいはステンシル印刷等のよく知られた手法を含む。

【0006】所望のパターン又はデザインで組成物を支持体に適用した後に、コーティングは適宜乾燥し、又は焼成させる。焼成(firing)はフリットを融解(熔融; fuse)させ、コーティングと支持体の間で堅固な結合を生じる。

【0007】かかるコーティングを自動車のバックライトに使用するとき、電導性コーティングは高温の焼成によりガラス支持体に十分に融解させた後に、電気コネクタ、タブもしくはワイヤーのメッシュ編み物(braids)が電力源に電気接合を完成させるために電導性コーティングの表面にハンダ付けされる。慣用の電導性コーティングにおいては移動(migration)によりハンダのぬれ(wet)が生じるという問題に遭遇する。これはハンダを電導性コーティングに使用した個所に“ウェットスポット(wet spot)”という望ましくない外観を生ずる。この“ウェットスポット”は、ガラス支持体の反対側から電導性コーティングをみるとき(ガラスを通してみると)、見られる。本発明は、移動の問題を通してこのハンダのぬれを解消する電導性コーティングを提供する。

【0008】現在、産業界で実用化されている銀含有電導性コーティング組成物は、鉛含有ガラスフリットを使用している。これらの組成物の鉛含有物は、環境上の問題を生ずる。本発明の組成物は鉛を含有しておらず、そのため、環境上の問題を排除でき、一方で、慣用の鉛含有コーティングのハンダ結合力および研磨抵抗性を保持し、又はそれを上回る。

【0009】鉛含有電導性コーティング中のガラスフリット含有物は、支持体への接着、ハンダ付け性能および抵抗性といったコーティングの望ましい性質について十分な効果を有することが知られている。低含量のフリットは最大のハンダ付け特性を提供し、フリット含量が増大するにつれて、ハンダ付け性能は減少する。しかしながら、これに対して、低フリット含量においては支持体へのコーティングの接着力は最少であり、フリット含量が増大するにつれて増加する。コーティングの抵抗性は低フリット含量では高く、フリット含量が増大すると最小値に減少する。特定のフリット濃度において、抵抗性は逆転し、フリット含量が増大すると再び増大し始める。

【0010】与えられたガラスフリットについて、上述の特性を許容しうる値の内にすべて維持させるために組成物のフリット含量を調節することが必要である。慣用の鉛含有ガラスフリットの場合には、接合力、ハンダ付け性能および抵抗性を許容しうるパラメータ内に維持するため、フリット含量を比較的低い値に調節することが必要である。しかしながら、本発明で使用される鉛不含のガラスフリットの間の濃度の差異を鉛含有フリット

(3)

特開平7-105723

4

に比較してみると、これらのすべての特性に対して許容しうる値を維持しながら、本発明の組成物中のガラスフリット含量を増大させることが可能である。この一層高いガラスフリット含量は、移動問題によるハンダのぬれを解決する能力についての説明を理論的に可能とする。さらに、一層高いフリット含量は、焼成された電導性コーティングに対して高められた色特性を達成し、さらに、電導特性を改善しようと信じられている。

【0011】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規な銀含有電導性コーティング組成物を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は、自動車のバックライトの電導性コーティングとして、かかる新規の組成物を使用する方法を提供することである。

【0013】他の目的は、鉛を含有しない電導性のコーティング組成物を提供することである。

【0014】他の目的は、ガラス支持体中使用され、焼成されたとき、本発明の新規な銀含有電導性コーティングを形成する組成物を提供することにある。

20 【0015】本発明の目的は、又、その上に溶融された本発明の銀電導性コーティングを有するガラス支持体を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】最初の態様において、本発明は鉛を含有しないガラスフリットシステムに基づく銀含有電導性コーティング組成物を提供する。これらの組成物は、一般に特定の銀粒子材料、特定の銀不含のガラスフリットおよび有機媒体(vehicle)を含む。組成物は、さらに、適宜、着色剤、着色調節剤、レオロジー調節剤、その他のような添加成分を含有する。

【0017】銀粒子物質として、この組成物は銀粉末、銀フレーク又はこれらの混合物を使用する。

【0018】銀粉末は、一般には、種々の塊状に集まった粒径分布のアモルファス粒子のゆるやかな塊状物から成る、化学的に沈殿させた銀粉末である。この粉末は、以下の推奨される物理的特性を有する：

タップ密度：0.5～4.90 g/cc、好適には1.25～3.70 g/cc

40 表面積：0.1～1.17 m<sup>2</sup>/g、好適には0.3～0.85 m<sup>2</sup>/g

見掛け密度：10.0～38.0 g/インチ<sup>3</sup>、好適には22.0～35.0 g/インチ<sup>3</sup>

粒径 > 99%スルー(through) 325メッシュ。

【0019】銀フレークは、所望の物理特性を達成するため機械的に平滑にした(通常、ボールミルのような衝撃プロセスの何らかの形態による)、通常化学的に沈殿させた銀粉末である。フレークは、以下の推奨される物理特性を有する：

50 タップ密度：1.60～4.90 g/cc、好適には2.

(4)

特開平7-105723

5

0~2.7g/cc

表面積 : 0.15~1.20m<sup>2</sup>/g、好適には  
0.3~0.8m<sup>2</sup>/g

見掛け密度: 15.0~44.0g/インチ<sup>3</sup>、好適には  
27.0~42.0g/インチ<sup>3</sup>

粒径 > 99%スルー325メッシュ。

【0020】粉末とフレークの混合物を使用するときは、銀フレークに対する銀粉末の重量比は、一般には、約5:1~約1:5の範囲内にある。この割合は、最終コーティングにおける所望の特性、即ち、支持体に対する所望の接着性を達成するために調整しうる。

【0021】組成物は、銀粒子材料を約40.0重量%~約90.0重量%まで含むよう処方される。好適な範囲は約45.0重量%~約85.0重量%である。

【0022】鉛を含有しないガラスフリットは、もちろん\*

材 料	重量%	好適なもの
酸化亜鉛 (ZnO)	13~16	14.6
シリカ (SiO <sub>2</sub> )	17~21	19.6
ジルコン粉末 (ZrSiO <sub>4</sub> )	3.5~4.5	4.0
無水ホウ砂 (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	9~11	9.9
硝酸ナトリウム (NaNO <sub>3</sub> )	3.5~4.5	4.0
三酸化ビスマス (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	35~45	39.4
ホウ酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	6.5~8	7.2
二酸化チタン (TiO <sub>2</sub> )	1.3~1.7	1.5

出発物質は完全に混合し、1200~1300℃で約40分間熔融する。

【0026】得られた熔融ガラスは、次いで既知の方法により水で冷却し、フリットを形成させる。

【0027】フリットは、次いで慣用の粉碎方法を使用して、微細な粉末を形成させる。

【0028】ガラスフリットの組成物は、以下の通りである：

酸化物	重量%範囲
SiO <sub>2</sub>	18.0~25.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5~12.5
TiO <sub>2</sub>	1.0~2.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0~1.0
ZrO <sub>2</sub>	2.4~3.5
ZnO	13.0~18.0
Na <sub>2</sub> O	3.6~6.0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35.0~46.0

\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はフリットの製造時に難溶性物質 (refractories) からフリットに導入しうる。

【0029】この組成物のガラスフリットは、本発明の電導性コーティングをガラス支持体に十分接着させるのを保証するのに十分な低い焼成温度を有することが見い出されている。低い焼成温度、低密度フリットは、また、粒子状の銀成分と共に、上述のように移動によるハンドのぬれに抵抗するのを助ける。

【0030】鉛不含のガラスフリットは、組成物の約4

6

\*ん、本分野で既知であり、係る鉛不含のフリットは以前から、銀含有電導性コーティングを処方する際に使用されてきた。コシオレックの米国特許第4029605号を参照。しかしながら、本発明の特別の利点を達成するために、特定の組成のガラスフリットを用いることが必須である。

【0023】ここで使用されているガラスフリットは、同時に出版されたジョセフ W. ライアンの継続中の米国特許出願第08/113657号に開示されている。

【0024】使用されるガラスフリットは、低い焼成点 (604℃~621℃) であり、以下に記載するようにして製造される低密度ガラスフリットである。

【0025】ガラスフリットを製造するために使用される出発物質は、以下の通りである：

重量%~12重量%の量で用いられる。好適な範囲は、約5重量%~約8重量%である。

【0031】使用される有機媒体 (the organic vehicle) は一般に液体媒体であり、銀粒子物質とガラスフリット物質の分散物を形成させ、組成物を容易に支持体に適用させることができるように機能する。媒体の性質は組成物の所望のレオロジー特性に影響を与えるであろう。スクリーン印刷の目的には、20℃でブルックフィールドRV型粘度計、#7スピンドルで20rpmにおいて測定したとき、約10000~80000、好適には35000~65000センチポアズの範囲の粘度が適当である。

【0032】媒体は、組成物の他の成分に対して、および組成物が適用される支持体に対して不活性でなければならない。もちろん、焼成の間に銀のフィルムの形成に干渉すべきではない。このような液体の多くは当該分野で既知である。特に適当なものは、松の油、テレペンチン、鉱物油、グリコール、クリーン燃焼重油 (cleanburning heavy bodied oils) 等に基づく媒体である。使用方法および適用すべきコーティングの所望の厚さは、液体媒体の量および特別な組成に影響する。

【0033】使用しうる媒体の例は、米国特許第4369063号に開示されている。

【0034】有機媒体は、一般に組成物約7重量%~40重量%を有しており、好適な範囲は約10重量%~約31重量%である。

7

【0035】適宜、何らかの方法により性質を改善するために添加成分が組成物中に加えられてもよい。かかる適宜用いられる成分は、限定するものではないが、以下のものを含む：

#### 着色剤

ガラス支持体にコーティングを融解させる工程の間に銀コーティングで達成される天然色（黄色からコハク色）に加えて、暗色を示す製品ののための銀電導性コーティングに対する要望が使用者にある。使用者がガラスのスズ側よりもむしろガラス支持体の大気側でコーティングを使用しようとする際、これは自動車のガラス窓の現在の製造において通常の場合であるが、その際には特にあてはまる。この理由により、着色剤が所望の効果を達成するように組成物中に処方される。

【0036】これらの剤は、ハンダの接着および電気抵抗のような最終コーティングの特性が損なわれないことを保証するために限定された量で処方物中に添加されなければならないことに注意すべきである。使用しうる着色剤の例は、セレン、クロム酸銀、酸化カドミウム顔料、リン酸銀、酸化モリブデン、酸化クロムおよび酸化鉄である。かかる着色剤は、一般には組成物約0.3重量%～約1.2重量%の量で使用される。好適な範囲は約0.3～約7重量%である。

#### 【0037】無機調節剤

一定の無機調節剤も適宜添加することができる。これらは、組成物の物理的および機械的特性を増大させ、最終の焼成されたコーティングを補助するために処方物に組み込まれる。これらの調節剤はコーティングの性能を最適にするため銀粉末とフレークの良好なバランスを与えるのを助ける。増大させる特性には、粘度安定性、コーティングレオロジーおよび利用特性、焼成時の色安定性、ハンダの接着力、電気的連続性、研磨およびきず抵抗性、不透明度および最終コーティングの限定されたポスト酸化（post oxidation）が含まれる。これらの無機調節剤の例示として次のものがある：

カボット社（Cabot）から供給されるC a b - o - s i

1（溶融シリカ）

酸化亜鉛

三酸化ビスマス

二酸化チタン

酸化スズ

アルミナ水和物

かかる物質は、一般には組成物重量で約0.1～約6重量%、好適には約0.1～約2.5重量%の量で使用しうる。

【0038】組成物は、固体物質を混合し、液体成分と添加し、次いで混合又は捏和して一様な濃いペーストを形成させることにより製造しうる。このペーストは、さらに、コウル（Cowles）、又はモアハウス（Morehouse）ミルのような三軸ローラーミル又は分散機等の慣用の装

(5)

特開平7-105723

8

置により分散させる。

【0039】調製後、この組成物は密閉容器に詰め、例えば、自動車のバックライトのようなガラス支持体を利用するエンドユーザーに提供される。それぞれエンドユーザーが望む特性を有する、広範囲の組成物が提供され得る。これらの組成物は、例えば60～80重量%の範囲で銀含量を変化させることができ、着色又は非着色であり、ゆるやかな、中程度の又は急速乾燥により特徴付けられ得る。こうして、組成物はエンドユーザーの必要にに合わせて調製できる。

【0040】組成物は、スクリーン印刷、転写（decal）適用、スプレー、ブラッシング、ローラーコーティング等の方法によりガラス支持体に使用される。スクリーン印刷はガラス支持体に使用する目的のために好適である。支持体に組成物を所望のパターンで適用した後、適用したコーティングを焼成して金属の銀を支持体に結合させる。焼成温度はフリットの完成（maturing）温度により決定されるであろう。本発明で用いられるガラスフリットは、一般に上述したように低い焼成温度を有する。本発明の組成物を自動車のバックライトに使用するために、一般に、焼成温度は約604℃～約710℃であり、好ましくは約660℃～約704℃の範囲にある。

【0041】1回以上の電導性コーティングの使用が必要な場合には、組成物の第1のコーティングを乾燥し、第2の層を形成させ、次いで全コーティングを焼成させることが可能である。このように、1回の焼成操作のみが必要である。

【0042】多くの場合、電導性コーティングはセラミックのガラスエナメル上に適用されるであろう。セラミックのガラスエナメルは、通常主に、自動車にガラスを取り付けるために使用される接着化合物を保護するためのUV吸収剤として、および装飾装置として使用される。ガラスエナメルが使用され、次いで、このガラスエナメルが紫外線キュア可能な媒体システムで構成される場合には、乾燥又はキュアさせ、焼成前に電導性コーティングをエナメル上に適用する。2個のシステムの相容性は良好な接着および膨張特性を確保するために必要である。

【0043】得られた焼成済みのコーティングは、支持体に堅固に接着し、電流に対する連続的な導体を提供する。

【0044】電導性コーティングは、広範な最終用途において使用しうる。このように、それらは自動車のバックライトのための除霜要素、加熱皿の加熱要素およびその他の目的に使用することができる。

【0045】以下の実施例は、本発明を示すために提供される。これらは例示的であり、本発明の主題を網羅するものではない。他に指示されていない限り、部およびパーセントは重量による。

50

(6)

特開平7-105723

9

10

【0046】

【実施例】

例1

\*この例は、本発明の例示的な銀コーティング組成物の製造を示す。

\* 【0047】

表1

銀電導性コーティング組成物

物質	A	B	C	D	E	F
銀フレーク #1	50%	20%		30%	20%	20%
銀フレーク #2	10%	20%	29%	20%	20%	
銀粉末 #1		20%	40%	10%	30%	30%
銀粉末 #2			10%			30%
ガラスフリット	8%	7%	6.5%	7%	6%	5%
酸化亜鉛(調節剤)	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
有機媒体	30.5%	22%	13.7%	29.0%	20.2%	10.7%
分散剤、ディスパー						
ビクK110			0.3%			0.5%
着色剤				2.5%	3%	3.5%
Cab-o-sil(調節剤)	1.0%	0.5%		1.0%	0.3%	

表2

比重の範囲 (g/cc)

A	B	C	D	E	F
2.20~	2.75~	3.70~	2.10~	2.80~	4.30~
2.65	3.30	4.30	2.60	3.30	7.80

表3

銀粒子の分析特性

	銀フレーク #1	銀フレーク #2	銀粉末 #1	銀粉末 #2
%銀(化学的等級)	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%
表面積	0.60~ 0.85	0.4~ 0.72	0.28~ 0.56	0.35~ 0.63
タップ密度(m <sup>2</sup> /gm)	1.9~ 2.7	3.6~ 4.2	1.9~ 2.5	3.5~ 4.8
見かけ密度(g/インチ <sup>3</sup> )	20~27	34~43	10~19	27~36
スクリーン分析スルー 325メッシュ	>99%	>99%	>99%	>99%

表4

ガラスフリット組成

物質	重量%
SiO <sub>2</sub>	23.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.0
TiO <sub>2</sub>	1.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
ZrO <sub>2</sub>	2.7
ZnO	15.7
Na <sub>2</sub> O	4.9
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.8
	100.00

組成物は、固体物質を混合し、液体成分を添加し、次いで完全に捏和して、一様な濃いペーストを形成させることにより製造した。次いでペーストは、慣用の三軸ローラーミルにより分散させた。得られた組成物はスクリー

ン印刷に適した粘度を有することが見い出された。

【0048】次いで、組成物はフロートガラス支持体上に長さ59.69cm、巾0.0762cmの格子形状でスクリーン印刷した。典型的な湿ったフィルムの厚さは、160~230のスクリーンメッシュを使用した時40~60ミクロンであった。各々のコーティングは704℃で3.0分間焼成して、12~15ミクロンの焼成フィルム厚を有するガラス支持体上の銀電導性コーティングを得た。

【0049】得られた銀電導性コーティングは、所望の電気特性を示し、すぐれた結合力、ハンダ付け性能、および研磨抵抗性を有することが見い出された。

【0050】電気コネクタは各々のコーティングにハンダ付けされ、接合点はガラス支持体の反対側を通して見た、ぬれスポットはみられず、コーティングは移動によるハンダのぬれを防止する際に満足しうるものであつ

(7)

特開平7-105723

11

12

た。

---

フロントページの続き

(72)発明者 デイヴィド ストートカ  
アメリカ合衆国 ペンシルバニア ワシン  
トン ノース ウェイド アヴェニュー  
620